

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024년 6월 20일 (20.06.2024)



(10) 국제공개번호
WO 2024/128471 A1

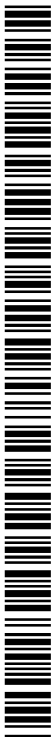
- (51) 국제특허분류: *C08J 3/24* (2006.01) *C08J 3/12* (2006.01) TR, OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2023/013127 공개:
- (22) 국제출원일: 2023년 9월 4일 (04.09.2023) — 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2022-0175627 2022년 12월 15일 (15.12.2022)KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울특별시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 우희창 (WOO, Heechang); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 주진혁 (JU, Jin Hyuck); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이준의 (LEE, Junwye); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 한상원 (HAN, Sang-won); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울특별시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,

(54) Title: PREPARATION METHOD OF SUPER ABSORBENT POLYMER

(54) 발명의 명칭: 고흡수성 수지의 제조 방법

(57) Abstract: The present invention relates to a preparation method of a super absorbent polymer. More specifically, the present invention relates to a super absorbent polymer and a preparation method thereof, the method carrying out pulverization and hydrolysis under particular conditions to significantly reduce the amount of powder generated, thus producing a super absorbent polymer exhibiting excellent physical properties.

(57) 요약서: 본 발명은 고흡수성 수지의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 특정 조건 하에서 분쇄 및 가수 공정을 수행함으로써 미분 발생량이 현저히 감소되어 우수한 물성을 나타내는 고흡수성 수지의 제조 방법 및 고흡수성 수지에 관한 것이다.



WO 2024/128471 A1

명세서

발명의 명칭: 고흡수성 수지의 제조 방법

기술분야

- [1] 관련 출원(들)과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2022년 12월 15일자 한국 특허 출원 제10-2022-0175627호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] 본 발명은 고흡수성 수지의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 특정 조건 하에서 분쇄 및 가수 공정을 수행함으로써 미분 발생량이 현저히 감소되고 이에 따라 우수한 물성을 나타내는 고흡수성 수지의 제조 방법 및 고흡수성 수지에 관한 것이다.

[4]

배경기술

- [5] 고흡수성 수지(Super Absorbent Polymer, SAP)란 자체 무게의 5백 내지 1천 배 정도의 수분을 흡수할 수 있는 기능을 가진 합성 고분자 물질로서, 개발업체마다 SAM(Super Absorbency Material), AGM(Absorbent Gel Material) 등 각기 다른 이름으로 명명하고 있다. 상기와 같은 고흡수성 수지는 생리용구로 실용화되기 시작해서, 현재는 원예용 토양보수제, 토목, 건축용 지수재, 육묘용 시트, 식품유통분야에서의 신선도 유지제 및 찜질용 등의 재료로 널리 사용되고 있다.
- [6] 이러한 고흡수성 수지는 주로 기저귀나 생리대 등 위생재 분야에서 널리 사용되고 있다. 상기 위생재 내에서, 상기 고흡수성 수지는 펄프 내에 퍼진 상태로 포함되는 것이 일반적이다. 그런데, 최근 들어서는, 보다 얇은 두께의 기저귀 등 위생재를 제공하기 위한 노력이 계속되고 있으며, 그 일환으로서 펄프의 함량이 감소되거나, 더 나아가 펄프가 전혀 사용되지 않는 소위 펄프리스(pulpless) 기저귀 등의 개발이 적극적으로 진행되고 있다.
- [7] 이와 같이, 펄프의 함량이 감소되거나, 펄프가 사용되지 않은 위생재의 경우, 상대적으로 고흡수성 수지가 높은 비율로 포함되어, 고흡수성 수지 입자들이 위생재 내에 불가피하게 다층으로 포함된다. 이렇게 다층으로 포함되는 전체적인 고흡수성 수지 입자들이 보다 효율적으로 많은 양의 소변 등의 액체를 흡수하기 위해서는, 상기 고흡수성 수지가 기본적으로 높은 흡수 성능뿐 아니라 빠른 흡수 속도를 나타낼 필요가 있다.
- [8] 한편, 이러한 고흡수성 수지는 일반적으로, 단량체를 중합하여 다량의 수분을 함유한 함수겔 중합체를 제조하는 단계 및 이러한 함수겔 중합체 건조 후 원하는 입경을 갖는 수지 입자로 분쇄하는 단계를 거쳐 제조된다. 그러나, 상기와 같이 함수겔 중합체 건조 이후 분쇄하는 공정을 거치는 경우에 다량의 미분이 발생하여 최종 제조되는 고흡수성 수지의 물성을 저하시키는 문제가 있어 왔다.

- [9] 또한, 이러한 미분의 재사용을 위하여, 미분을 물과 혼합하여 응집시켜 미분 재조립체를 제조한 후, 건조/분쇄/분급 등의 공정으로 제조된 미분 재조립체를 투입하는 것이 통상적이다. 그러나 이때 사용된 물로 인하여, 건조 공정 시 에너지 사용량이 증가하게 되고, 장치에 부하가 커지는 등의 문제가 발생하여, 고흡수성 수지의 제조의 생산성이 저하될 수 있다.
- [10] 이에 따라, 이러한 문제를 근본적으로 해결할 수 있도록 고흡수성 수지를 미분 발생 없이 제조할 수 있는 기술의 개발이 계속적으로 요청되고 있다.

[11]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 이에 본 발명은 특정 조건 하에서 분쇄 및 가수 공정을 수행함으로써 미분 발생량이 현저히 감소되고, 이에 따라 우수한 물성을 나타낼 수 있는 고흡수성 수지의 제조 방법 및 고흡수성 수지를 제공하고자 한다.

[13]

과제 해결 수단

- [14] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 구현예에 따르면,
- [15] 내부 가교제의 존재 하에 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합한 가교 중합체를 포함하는 함수겔 중합체를 형성하는 단계(단계 1);
- [16] 상기 함수겔 중합체를 건조하여 베이스 수지를 수득하는 단계(단계 2);
- [17] 상기 건조된 베이스 수지를 1차 분쇄하고, 기준 입경 이상의 입자와 미만의 입자로 분급하는 단계(단계 3);
- [18] 상기 분급된 기준 입경 이상의 베이스 수지에 대하여, 물을 포함하는 표면 가수용액을 사용하여 가수 고흡수성 수지를 수득하는 단계(단계 4); 및
- [19] 상기 가수 고흡수성 수지를 2차 분쇄하여 고흡수성 수지를 수득하는 단계(단계 5)를 포함하고,
- [20] 상기 기준 입경은 $300\ \mu\text{m}$ 이상 $850\ \mu\text{m}$ 이하의 입경 범위 중에서 결정되는,
- [21] 고흡수성 수지의 제조 방법이 제공된다.

[22]

발명의 효과

- [23] 본 발명의 고흡수성 수지의 제조 방법에 따르면, 특정 조건 하에서 분쇄 및 가수 공정을 수행함으로써 미분 발생량이 현저히 감소되어 우수한 물성을 나타내는 고흡수성 수지의 제조가 가능하다.

[24]

발명의 실시를 위한 형태

- [25] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다",

"구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

- [26] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [27] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [28] 이하, 발명의 구체적인 구현예에 따라 고흡수성 수지의 제조 방법 및 고흡수성 수지에 대해 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [29] 그에 앞서, 본 명세서에 사용되는 전문 용어는 단지 특정 구현예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 그리고, 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다.
- [30] 본 발명의 명세서에 사용되는 용어 "중합체", 또는 "고분자"는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체가 중합된 상태인 것을 의미하며, 모든 수분 함량 범위 또는 입경 범위를 포괄할 수 있다.
- [31] 또한, 용어 "고흡수성 수지"는 문맥에 따라 가교 중합체, 또는 상기 가교 중합체가 분쇄된 고흡수성 수지 입자로 이루어진 분말(powder) 형태의 베이스 수지를 의미하거나, 또는 상기 가교 중합체나 상기 베이스 수지에 대해 추가의 공정, 예를 들어 건조, 분쇄, 분급, 표면 가교 등을 거쳐 제품화에 적합한 상태로 한 것을 모두 포괄하는 것으로 사용된다.
- [32] 또한, 용어 "미분"은 고흡수성 수지 입자 중 150 μm 미만의 입경을 갖는 입자를 의미한다. 이러한 수지 입자의 입경은 유럽부직포산업협회(European Disposables and Nonwovens Association, EDANA) 규격 EDANA WSP 220.3 방법에 따라 측정될 수 있다.
- [33] 또한, 용어 "쪼핑(chopping)"은 건조 효율을 높이기 위해 함수겔 중합체를 밀리미터 단위의 작은 조각으로 절단하는 것으로, 마이크로 미터 또는 정상 입자 수준까지 분쇄하는 것과는 구분되어 사용된다.
- [34] 또한, 용어 "미립화(micronizing, micronization)"은 함수겔 중합체를 수십 내지 수백 마이크로 미터의 입경으로 분쇄하는 것으로, "쪼핑"과는 구분되어 사용된다.

- [35]
- [36] 발명의 일 구현예에 따르면,
- [37] 내부 가교제의 존재 하에 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합한 가교 중합체를 포함하는 함수겔 중합체를 형성하는 단계(단계 1);
- [38] 상기 함수겔 중합체를 건조하여 베이스 수지를 수득하는 단계(단계 2);
- [39] 상기 건조된 베이스 수지를 1차 분쇄하고, 기준 입경 이상의 입자와 미만의 입자로 분급하는 단계(단계 3);
- [40] 상기 분급된 기준 입경 이상의 베이스 수지에 대하여, 물을 포함하는 표면 가수용액을 사용하여 가수 고흡수성 수지를 수득하는 단계(단계 4); 및
- [41] 상기 가수 고흡수성 수지를 2차 분쇄하여 고흡수성 수지를 수득하는 단계(단계 5)를 포함하고,
- [42] 상기 기준 입경은 $300\ \mu\text{m}$ 이상 $850\ \mu\text{m}$ 이하의 입경 범위 중에서 결정되는,
- [43] 고흡수성 수지의 제조 방법이 제공된다.
- [44]
- [45] 일반적으로, 고흡수성 수지는 단량체를 중합하여 다량의 수분을 함유한 함수겔 중합체를 제조하는 단계 및 이러한 함수겔 중합체 건조 후 원하는 입경을 갖는 수지 입자로 분쇄하는 단계를 거쳐 제조된다. 그러나, 상기와 같이 함수겔 중합체 건조 이후 분쇄하는 공정을 거치는 경우에 다량의 미분이 발생하여 최종 제조되는 고흡수성 수지의 물성을 저하시키는 문제가 있었다.
- [46] 이에, 발생된 미분의 재사용을 위하여 미분을 함수겔 분쇄 단계에 투입하거나 미분을 물과 혼합하여 응집시켜 미분 제조립체를 제조한 후, 건조/분쇄/분급 등의 공정으로 제조된 미분 제조립체를 투입하는 방식이 적용되었다. 그러나 제조립체 제조 과정에서 사용된 물로 인하여, 건조 공정 시 에너지 사용량이 증가하게 되고, 장치에 부하가 커지는 등의 문제가 발생하여, 고흡수성 수지의 제조의 생산성이 저하되는 문제가 있었다.
- [47] 이에 본 발명자는, 특정 조건 하에서 분쇄 및 가수 공정을 수행함으로써 미분 발생량을 현저히 감소시킬 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.
- [48] 구체적으로는, 건조된 함수겔 중합체를 상대적으로 큰 입경을 가지도록 1차 분쇄하여 미분 발생을 감소시키고, 분쇄된 입자 중 기준 입경 이상의 큰 입자들에 대하여 표면 가수를 진행한 뒤 2차 분쇄함으로써 미분 발생 정도를 현저히 감소시킬 수 있음을 확인하였다.
- [49] 이하, 발명의 구체적인 구현예에 따라 고흡수성 수지의 제조 방법을 각 단계별로 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [50]
- [51] **(중합 단계)**
- [52] 먼저, 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법은, 내부 가교제의 존재 하에, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합시켜 함수겔 중합체를 형성하는 단계(단계 1)를 포함한다.

- [53] 구체적으로, 내부 가교제의 존재 하에 단량체 혼합물 및 중합 개시제를 포함하는 단량체 조성물을 열 중합 또는 광 중합하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계이다. 상기 단량체 조성물에는, 전술한 성분 외에 고흡수성 수지의 제조에 일반적으로 사용되는 성분이 포함될 수 있다.
- [54] 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 고흡수성 수지의 제조에 통상적으로 사용되는 임의의 단량체일 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다:
- [55] [화학식 1]
- [56] $R_1\text{-COOM}^1$
- [57] 상기 화학식 1에서,
- [58] R_1 는 불포화 결합을 포함하는 탄소수 2 내지 5의 알킬 그룹이고,
- [59] M^1 는 수소원자, 1가 또는 2가 금속, 암모늄기 또는 유기 아민염이다.
- [60] 바람직하게는, 상기 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 및 이들 산의 1가 금속염, 2가 금속염, 암모늄염 및 유기 아민염으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 이처럼 수용성 에틸렌계 불포화 단량체로 아크릴산 또는 그 염을 사용할 경우 흡수성이 향상된 고흡수성 수지를 얻을 수 있어 유리하다. 이 밖에도 상기 단량체로는 무수말레인산, 푸말산, 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴로일에탄술포산, 2-메타크릴로일에탄술포산, 2-(메트)아크릴로일프로판술포산, 또는 2-(메트)아크릴아미드-2-메틸 프로판 술포산의 음이온성 단량체와 이의 염; (메트)아크릴아미드, N-치환(메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 또는 폴리에틸렌 글리콜(메트)아크릴레이트의 비이온계 친수성 함유 단량체; 및 (N,N)-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 또는 (N,N)-디메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드의 아미노기 함유 불포화 단량체와 그의 4급화물;로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [61] 본 명세서에서 사용하는 용어 "내부 가교제"는 베이스 수지의 표면을 가교시키는 위한 "표면 가교제"와 구분짓기 위해 사용하는 용어로, 상술한 수용성 에틸렌계 불포화 단량체들의 불포화 결합을 가교시켜 중합시키는 역할을 한다. 상기 단계에서의 가교는 표면 또는 내부 구분 없이 진행되나, 후술하는 베이스 수지의 표면 가교 공정에 의해, 최종 제조된 고흡수성 수지의 입자 표면은 표면 가교제에 의해 가교된 구조로 이루어져 있고, 내부는 상기 내부 가교제에 의해 가교된 구조로 이루어져있게 된다.
- [62] 상기 내부 가교제의 비제한적인 예로는, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, 트리메틸롤프로판 트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 부탄다이올다이(메트)아크릴레이트, 부틸렌글리콜다이(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레

이트, 헥산다이올다이(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트, 글리세린 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 트리아릴아민, 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르, 프로필렌 글리콜, 글리세린, 또는 에틸렌카보네이트와 같은 다관능성 가교제가 단독 사용 또는 2 이상 병용될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는, 이 중에서 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르가 사용될 수 있다.

[63] 상기 내부 가교제는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 100 중량부에 대하여 0.01 내지 5 중량부로 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 내부 가교제는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 100 중량부 대비 0.01 중량부 이상, 0.05 중량부 이상, 0.1 중량부, 또는 0.45 중량부 이상이고, 5 중량부 이하, 3 중량부 이하, 2 중량부 이하, 1 중량부 이하, 또는 0.7 중량부 이하로 사용될 수 있다. 상부 내부 가교제의 함량이 지나치게 낮을 경우 가교가 충분히 일어나지 않아 적정 수준 이상의 강도 구현이 어려울 수 있고, 상부 내부 가교제의 함량이 지나치게 높을 경우 내부 가교 밀도가 높아져 원하는 보수능의 구현이 어려울 수 있다.

[64] 상기 가교 중합 단계에서는, 고흡수성 수지의 제조에 일반적으로 사용되는 중합 개시제가 포함될 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 중합 개시제로는 중합 방법에 따라 열 중합 개시제 또는 광 중합 개시제 등이 사용될 수 있으며, 특히 열 중합 개시제가 사용될 수 있다. 다만, 광 중합 방법에 의하더라도, 자외선 조사 등에 의해 일정량의 열이 발생하고, 또한 발열 반응인 중합 반응의 진행에 따라 어느 정도의 열이 발생하므로, 열 중합 개시제가 추가로 포함될 수 있다.

[65] 상기 열 중합 개시제로는 과황산염계 개시제, 아조계 개시제, 과산화수소, 및 아스코르브산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 화합물이 사용될 수 있다. 구체적으로, 과황산염계 개시제로는 과황산나트륨(Sodium persulfate; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 과황산칼륨(Potassium persulfate; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 과황산암모늄(Ammonium persulfate; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) 등을 예로 들 수 있다. 또한, 아조(Azo)계 개시제로는 2,2-아조비스-(2-아미디노프로판)이염산염(2,2-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride), 2,2-아조비스-(N,N-디메틸렌)이소부티라마이딘 디하이드로클로라이드(2,2-azobis-(N,N-dimethylene)isobutyramidine dihydrochloride), 2-(카바모일아조)이소부티로니트릴(2-(carbamoylazo)isobutyronitril), 2,2-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판] 디하이드로클로라이드(2,2-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] dihydrochloride), 4,4-아조비스-(4-시아노발레릭 산)(4,4-azobis-(4-cyanovaleric acid)) 등을 예로 들 수 있다. 보다 다양한 열 중합 개시제에 대해서는 Odian 저서인 "Principle of Polymerization(Wiley, 1981년)"의 203 페이지에 개시되어 있으며, 이를 참조할 수 있다.

[66] 상기 광 중합 개시제로는, 예를 들어, 벤조인 에테르(benzoin ether), 디알킬아세토펴(dialkyl acetophenone), 하이드록실 알킬케톤(hydroxyl alkylketone), 페닐

글리옥실레이트(phenyl glyoxylate), 벤질디메틸케탈(Benzyl Dimethyl Ketal), 아실포스핀(acyl phosphine) 및 알파-아미노케톤(α -aminoketone)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 화합물이 사용될 수 있다. 그 중 한편, 아실포스핀의 구체예로는 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드, 페닐비스(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드, 에틸(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀에이트 등을 들 수 있다. 보다 다양한 광개시제에 대해서는 Reinhold Schwalm 저서인 "UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Application(Elsevier 2007년)" p115에 잘 명시되어 있으며, 상술한 예에 한정되지 않는다.

- [67] 이러한 중합 개시제는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체 조성물에 대하여 약 0.001 내지 1 중량%의 농도로 첨가될 수 있다. 즉, 상기 중합 개시제의 농도가 지나치게 낮을 경우 중합 속도가 느려질 수 있고 최종 제품에 잔존 모노머가 다량으로 추출될 수 있어 바람직하지 않다. 반대로, 상기 중합 개시제의 농도가 상기 범위 보다 높을 경우 네트워크를 이루는 고분자 체인이 짧아져 수가용 성분의 함량이 높아지고 가압 흡수능이 낮아지는 등 수지의 물성이 저하될 수 있어 바람직하지 않다.
- [68] 이 밖에도, 상기 단량체 조성물에는 필요에 따라 발포제, 계면 활성제, 증점제, 가소제, 보존 안정제, 산화 방지제 등의 첨가제가 더 포함될 수 있다.
- [69] 그리고, 이러한 단량체 조성물은 전술한 단량체, 중합 개시제, 내부 가교제 등의 원료 물질이 용매에 용해된 용액의 형태로 준비될 수 있다.
- [70] 상기 내부 가교제 및 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체 조성물 중 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 농도는 중합 시간 및 반응 조건 등을 고려하여 적절히 조절될 수 있으며, 약 20 내지 약 60 중량%, 또는 약 20 내지 약 40 중량%로 할 수 있다.
- [71] 이때 사용 가능한 용매로는 전술한 원료 물질들을 용해시킬 수 있는 것이라면 그 구성의 한정 없이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 용매로는 물, 에탄올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 메틸에틸케톤, 아세톤, 메틸아밀케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 톨루엔, 자일렌, 부티로락톤, 카르비톨, 메틸셀로솔브아세테이트, N,N-디메틸아세트아미드, 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.
- [72] 그리고, 상기 단량체 조성물의 중합을 통한 함수겔상 중합체의 형성은 통상적인 중합 방법으로 수행될 수 있으며, 그 공정은 특별히 한정되지 않는다. 비제한적인 예로, 상기 중합 방법은 중합 에너지원의 종류에 따라 크게 열 중합과 광 중합으로 나뉘는데, 상기 열 중합을 진행하는 경우에는 니더(kneader)와 같은 교반축을 가진 반응기에서 진행될 수 있으며, 광 중합을 진행하는 경우에는 이동 가능한 컨베이어 벨트가 구비된 반응기에서 진행될 수 있다.

- [73] 일 예로, 교반축이 구비된 니더와 같은 반응기에 상기 단량체 조성물을 투입하고, 여기에 열풍을 공급하거나 반응기를 가열하여 열 중합함으로써 합수겔상 중합체를 얻을 수 있다. 이때, 반응기에 구비된 교반축의 형태에 따라 반응기 배출구로 배출되는 합수겔상 중합체는 수 밀리미터 내지 수 센티미터의 입자로 얻어질 수 있다. 구체적으로, 얻어지는 합수겔상 중합체는 주입되는 단량체 조성물의 농도 및 주입속도 등에 따라 다양한 형태로 얻어질 수 있는데, 통상 (중량 평균) 입경이 2 내지 50 mm인 합수겔상 중합체가 얻어질 수 있다.
- [74] 그리고, 다른 일 예로, 이동 가능한 컨베이어 벨트가 구비된 반응기에서 상기 단량체 조성물에 대한 광 중합을 진행하는 경우에는 시트 형태의 합수겔상 중합체가 얻어질 수 있다. 이때 상기 시트의 두께는 주입되는 단량체 조성물의 농도 및 주입속도에 따라 달라질 수 있는데, 시트 전체가 고르게 중합될 수 있도록 하면서도 생산 속도 등을 확보하기 위하여, 통상적으로 0.5 내지 5 cm의 두께로 조절되는 것이 바람직하다.
- [75] 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 가교 중합 단계는 10 °C 내지 140 °C의 온도에서 수행될 수 있으며, 바람직하게는, 70 °C 내지 130 °C 또는 70 °C 내지 120 °C의 온도에서 수행될 수 있다. 상기 온도 범위 내에서 수행되는 경우, 본원의 킬레이트제에 의해 구현되는 적정 가교 밀도 구현하기 적합하다.
- [76] 상기와 같은 방법으로 얻어진 합수겔 중합체의 통상 함수율은 30 내지 80 중량%일 수 있다. 한편, "함수율"은 전체 합수겔 중합체 중량에 대해 차지하는 수분의 함량으로 합수겔 중합체의 중량에서 건조 상태의 중합체의 중량을 뺀 값을 의미한다. 구체적으로는, 적외선 가열을 통해 중합체의 온도를 올려 건조하는 과정에서 중합체 중의 수분 증발에 따른 무게 감소분을 측정하여 계산된 값으로 정의한다. 이때, 건조 조건은 상온에서 약 180 °C에서 약 40분간 유지하여 함수율을 측정한다.
- [77]
- [78] 발명의 일 구현예에 따르면, 중합 단계 이전에 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 적어도 일부의 산성기를 중화하는 단계를 포함할 수 있다.
- [79] 구체적으로, 상기 합수겔 중합체를 형성하는 단계(단계 1)는, 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 적어도 일부의 산성기를 중화하는 단계(단계 1-1') 및 내부 가교제의 존재 하에 상기 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여 합수겔 중합체를 형성하는 단계(단계 1-2')를 포함하여 수행될 수 있다.
- [80] 상기 산성기의 중화 단계는 산성기를 중화시킬 수 있는 중화제와 혼합하여 진행되며, 중화제의 예로는, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄 등과 같은 염기성 물질이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [81] 이 때, 상기 산성기의 중화도는 40 내지 95 몰%, 또는 40 내지 90 몰%, 또는 45 내지 80 몰%일 수 있다. 상기 중화도의 범위는 최종 물성에 따라 달라질 수 있지만, 중화도가 지나치게 높으면 표면 가교 반응이 충분히 발생하지 않아 가압 하

흡수능(AUP)이 감소하는 문제가 발생할 수 있으며, 반대로 중화도가 지나치게 낮으면 고분자의 흡수성이 크게 떨어질 뿐만 아니라 취급하기 곤란한 탄성 고무와 같은 성질을 나타낼 수 있다.

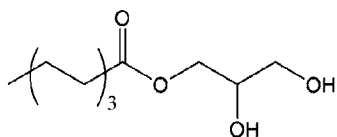
- [82] 발명의 일 구현예에 따르면, 중화되지 않은 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 사용하여 중합체를 형성하고, 이후 중합체를 중화하는 단계를 포함할 수 있다. 이 경우, 중합된 중합체가 산성기를 가지며, 이에 따라, 중합 단계 이후에 중화 단계를 포함할 수 있다. 상기 중화 단계에서 사용되는 중화제 및 중화 후 산성기의 중화도는 전술한 내용이 동일하게 적용될 수 있다.
- [83] 구체적으로, 상기 함수겔 중합체를 형성하는 단계(단계 1)는, 내부 가교제의 존재 하에 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여 중합체를 형성하는 단계(단계 1-1); 상기 중화제를 미립화하는 단계(단계 1-2); 및 상기 중합체의 적어도 일부의 산성기를 중화시켜 함수겔 중합체를 형성하는 단계(단계 1-3)를 포함하여 수행될 수 있다. 한편, 상기 중화 단계(1-3)에서는 중합체의 응집 공정이 함께 수행된다.
- [84] 산성기가 중화되지 않은 상태의 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 상온에서 액체 상태이며 용매(물)와 혼화성(miscibility)이 높아 단량체 조성물에서 혼합 용액의 상태로 존재한다. 그러나, 산성기가 중화된 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 상온에서 고체 상태이며 용매(물)의 온도에 따라 다른 용해도를 갖고, 저온일수록 용해도가 낮아지게 된다.
- [85] 이처럼 산성기가 중화되지 않은 상태의 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 산성기가 중화된 단량체보다 용매(물)에 대한 용해도 또는 혼화도가 높아 낮은 온도에서도 석출되지 않으며, 따라서 저온에서 장시간 중합을 하기에 유리하다. 이에 따라 상기 산성기가 중화되지 않은 상태의 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 이용하여 장시간 중합을 수행하여 보다 고분자량을 갖고 분자량 분포가 균일한 중합체를 안정적으로 형성할 수 있다.
- [86] 또한, 보다 긴 체인의 중합체 형성이 가능하여 중합이나 가교화가 불완전하여 가교화되지 아니한 상태로 존재하는 수가용 성분의 함량이 줄어드는 효과를 달성할 수 있다.
- [87] 한편, 이처럼 단량체의 산성기가 중화되지 않은 상태에서 중합을 먼저 수행하여 중합체를 형성할 경우, 중화 후 계면 활성제의 존재 하에 미립화하거나, 미립화 이후에, 또는 이와 동시에 상기 중합체에 존재하는 산성기를 중화시키면 계면 활성제가 상기 중합체의 표면에 다량 존재하여 중합체의 점착성을 낮추어 중합체가 적정 응집 정도를 나타낼 수 있음을 확인하였다.
- [88] 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 함수겔 중합체를 형성하는 단계(단계 1)가, 중합 후(단계 1-1)에 중화하는 단계(단계 1-3)로 수행되는 경우에는, 상기 중화 단계는 중합체의 미립화 단계(1-2)와 순차적으로, 동시 또는 교호적으로 수행될 수 있다. 보다 바람직하게는 중합 단계(단계 1-1), 중합체의 미립화 단계(1-2) 및 중화

응집 제어 효과를 구현하기 적합하다. 반면, 비이온성 계면 활성제가 아닌 음이온성 계면 활성제의 경우, NaOH, Na₂SO₄ 등의 중화제로 중화된 중합체와 혼합되는 경우, 중합체의 카르복실기 치환기에 이온화 되어 있는 Na⁺ 이온을 매개로 하여 흡착되며, 미중화 중합체에 혼합되는 경우, 중합체의 카르복실기 치환기의 음이온과의 경쟁으로 인해 중합체에 대한 흡착 효율이 상대적으로 저하되는 문제가 있다.

- [101] 구체적으로, 상기 화학식 2로 표시되는 계면 활성제에서 소수성 작용기는 말단 작용기인 R₁, R₂, R₃부분(수소가 아닐 경우)이고, 친수성 작용기는 사슬 내의 글리세롤 유래 부분과, 말단의 수산기(A_n가 단일 결합이고, 동시에 R_n가 수소일 경우, n=1~3)를 더 포함하는 데, 상기 글리세롤 유래 부분과, 말단의 수산기는 친수성 작용기로 중합체 표면에 대한 흡착 성능을 향상시키는 역할을 한다. 이에 따라, 고흡수성 수지 입자의 응집을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [102] 상기 화학식 2에서, 소수성 작용기인 R₁, R₂, R₃부분(수소가 아닐 경우)는 각각 독립적으로, 탄소수 6 내지 18의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬 또는 탄소수 6 내지 18의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐이다. 이때, R₁, R₂, R₃부분(수소가 아닐 경우)가 탄소수 6 미만의 알킬 또는 알케닐인 경우 사슬 길이가 짧아 분쇄된 입자들의 응집 제어가 효과적으로 이루어지지 못한다는 문제가 있고, R₁, R₂, R₃부분(수소가 아닐 경우)가 탄소수 18 초과인 알킬 또는 알케닐인 경우 상기 계면 활성제의 이동성(mobility)이 감소되어 중합체와 효과적으로 혼합되지 않을 수 있고, 계면 활성제의 비용 상승으로 인하여 조성물 단가가 높아지는 문제가 있을 수 있다.
- [103] 바람직하게는, R₁, R₂, R₃은 수소이거나, 또는 탄소수 6 내지 18의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬인 경우, 2-메틸헥실, n-헵틸, 2-메틸헵틸, n-옥틸, n-노닐, n-데카닐, n-운데카닐, n-도데카닐, n-트리데카닐, n-테트라데카닐, n-펜타데카닐, n-헥사데카닐, n-헵타데카닐, 또는 n-옥타데카닐일 수 있으며, 또는 탄소수 6 내지 18의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐인 경우, 2-헥세닐, 2-헵테닐, 2-옥테닐, 2-노네닐, n-데케닐, 2-운데케닐, 2-도데케닐, 2-트리데케닐, 2-테트라데케닐, 2-펜타데케닐, 2-헥사데케닐, 2-헵타데케닐, 또는 2-옥타데케닐일 수 있다.
- [104] 상기 계면 활성제는 하기 화학식 2-1 내지 화학식 2-14로 표시되는 화합물로부터 선택될 수 있다:

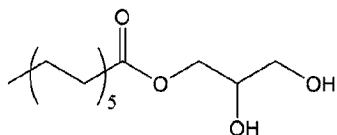
[105] [화학식 2-1]

[106]



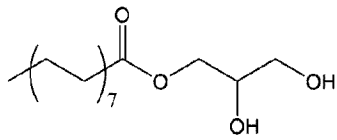
[107] [화학식 2-2]

[108]



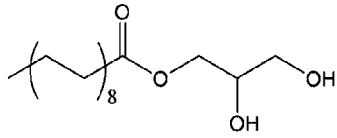
[109] [화학식 2-3]

[110]



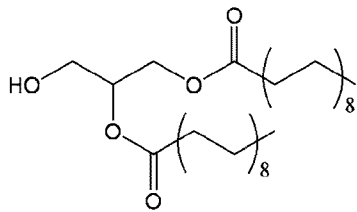
[111] [화학식 2-4]

[112]



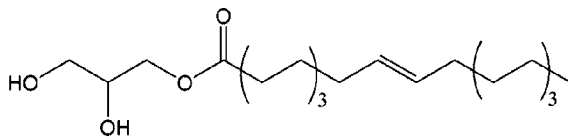
[113] [화학식 2-5]

[114]



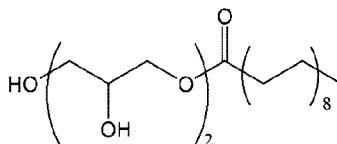
[115] [화학식 2-6]

[116]



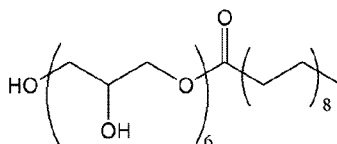
[117] [화학식 2-7]

[118]



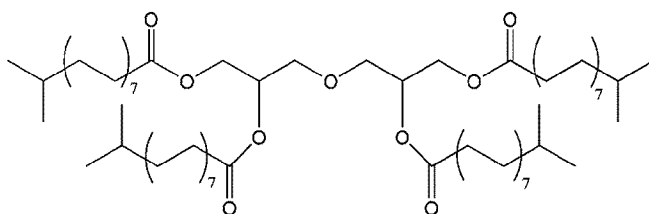
[119] [화학식 2-8]

[120]



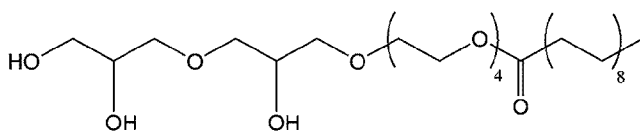
[121] [화학식 2-9]

[122]



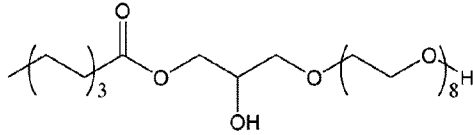
[123] [화학식 2-10]

[124]



[125] [화학식 2-11]

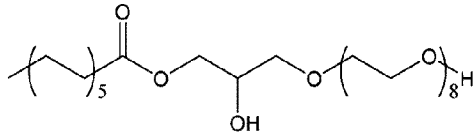
[126]



[127]

[화학식 2-12]

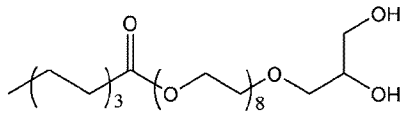
[128]



[129]

[화학식 2-13]

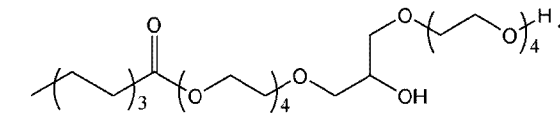
[130]



[131]

[화학식 2-14]

[132]



[133] 한편, 상기 계면 활성제는 생산성 확보 또는 기기 부하 상태에 따라 상기 중합체 100 중량부 대비 0.1 중량부 이내로 사용될 수 있다. 상기 계면 활성제가 지나치게 많이 사용되는 경우 표면 장력 수치가 낮아져 최종 제조된 고흡수성 수지의 제반 물성이 저하될 수 있다. 예를 들어, 상기 계면 활성제는 상기 중합체 100 중량부 대비 0.1 중량부 이하, 바람직하게는 0.05 중량부 이하, 0.005 중량부 이하, 0.001 중량부 이하로 사용될 수 있다.

[134] 이러한 계면 활성제를 중합체에 혼합하는 방법은, 상기 중합체에 이들을 고르게 혼합할 수 있는 방법이라면 특별히 한정되지 않고, 적절히 채택하여 사용할 수 있다. 구체적으로, 상기 계면 활성제를 건식으로 혼합하거나, 용매에 용해시킨 후 용액 상태로 혼합하거나, 또는 상기 계면 활성제를 용융시킨 다음 혼합할 수 있다.

[135] 이 중 예를 들어, 상기 계면 활성제는 용매에 용해된 용액 상태로 혼합될 수 있다. 이때, 용매로는 무기용매 또는 유기용매에 제한없이 모든 종류를 이용할 수 있으나, 건조 과정의 용이성과 용매 회수 시스템의 비용을 생각했을 때 물이 가장 적절하다. 또한, 상기 용액은 상기 계면 활성제와 중합체를 반응조에 넣고 혼합하거나, 믹서에 중합체를 넣고 용액을 분사하는 방법, 연속적으로 운전되는 믹서에 중합체와 용액을 연속적으로 공급하여 혼합하는 방법 등을 사용할 수 있다.

[136]

[137]

(건조 단계)

[138]

다음으로, 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법은, 상기 중합 단계를 거쳐 형성된 함수겔 중합체를 건조하여 베이스 수지를 획득하는 단계(단계 2)를 포함한다.

- [139] 발명의 일 구현예에 따르면, 전술한 함수겔 중합체를 형성하는 단계(단계 1)가, 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 적어도 일부의 산성기를 중화하는 단계(단계 1-1') 및 내부 가교제의 존재 하에 상기 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계(단계 1-2')를 포함하여 수행될 경우(선중화 중합 공정), 상기 단계 2는 상기 단계를 거친 함수겔 중합체를 건조하는 공정으로 수행될 수 있다.
- [140] 필요에 따라서 상기 건조 단계의 효율을 높이기 위해 건조 전에 상기 함수겔 중합체를 분쇄하는 단계를 더 거칠 수 있다.
- [141] 사용되는 분쇄기는 구성의 한정은 없으나, 구체적으로, 수직형 절단기(Vertical pulverizer), 터보 커터(Turbo cutter), 터보 글라인더(Turbo grinder), 회전 절단식 분쇄기(Rotary cutter mill), 절단식 분쇄기(Cutter mill), 원판 분쇄기(Disc mill), 조각 파쇄기(Shred crusher), 파쇄기(Crusher), 초파(chopper) 및 원판식 절단기(Disc cutter)로 이루어진 분쇄 기기 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있으나, 상술한 예에 한정되지는 않는다.
- [142] 이 때 분쇄 단계는 함수겔 중합체의 입경이 2 내지 10mm로 되도록 분쇄할 수 있다. 입경이 2 mm 미만으로 분쇄하는 것은 함수겔 중합체의 높은 함수율로 인해 기술적으로 용이하지 않으며, 또한 분쇄된 입자 간에 서로 응집되는 현상이 나타날 수도 있다. 한편, 입경이 10 mm 초과로 분쇄하는 경우, 추후 이루어지는 건조 단계의 효율 증대 효과가 미미할 수 있다.
- [143] 한편, 전술한 함수겔 중합체를 형성하는 단계(단계 1)가, 내부 가교제의 존재 하에 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여 중합체를 형성하는 단계(단계 1-1); 및 상기 중합체의 적어도 일부의 산성기를 중화시켜 함수겔 중합체를 형성하는 단계(단계 1-2)를 포함하여 수행될 경우(후중화 중합 공정), 건조 전에 추가 분쇄 공정이 없이도 입자의 응집이 억제되어 우수한 건조 효율을 구현할 수 있다.
- [144] 상기와 같이 분쇄되거나, 혹은 분쇄 단계를 거치지 않은 중합 직후의 함수겔 중합체에 대해 건조를 수행한다. 이때 상기 건조 단계의 건조 온도는 150°C 내지 250 °C일 수 있다. 건조 온도가 150 °C 미만인 경우, 건조 시간이 지나치게 길어지고 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있고, 건조 온도가 250 °C를 초과하는 경우, 지나치게 중합체 표면만 건조되어, 추후 이루어지는 분쇄 공정에서 미분이 발생할 수도 있고, 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있다. 따라서 바람직하게 상기 건조는 150°C 내지 200 °C의 온도에서, 더욱 바람직하게는 170°C 내지 195 °C의 온도에서 진행될 수 있다. 상기 건조는 상기 온도 범위 내에서 온도를 달리하여 다단계로 수행할 수 있다.
- [145] 한편, 건조 시간의 경우에는 공정 효율 등을 고려하여, 20분 내지 90분 동안 진행될 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [146] 상기 건조 단계의 건조 방법 역시 함수겔 중합체의 건조 공정으로 통상 사용되는 것이면, 그 구성의 한정이 없이 선택되어 사용될 수 있다. 구체적으로, 열풍 공

급, 적외선 조사, 극초단파 조사, 또는 자외선 조사 등의 방법으로 건조 단계를 진행할 수 있다. 이와 같은 건조 단계 진행 후의 중합체의 함수율은 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%일 수 있다.

[147]

[148] (1차 분쇄 단계)

[149] 다음으로, 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법은, 상기 건조된 베이스 수지를 1차 분쇄하고, 기준 입경 이상의 입자와 미만의 입자로 분급하는 단계(단계 3)를 포함한다. 상기 건조된 중합체를 분쇄하는 단계는, 후술하는 단계 4의 분쇄(2차 분쇄'라 함)와 구분하기 위하여, 본 명세서에서는 '1차 분쇄'라 한다.

[150] 상기 1차 분쇄 공정에서 함수겔 중합체는 상대적으로 큰 입경을 가지도록 분쇄되며, 이에 따라 초기 미분의 발생을 감소시키고, 최종 목적하는 입경을 가지도록 수행되는 2차 분쇄의 운전을 원활하게 함으로써 최종 제조되는 제품에서 미분 발생 정도를 감소시킬 수 있다.

[151] 상기 “기준 입경 이상의 입자”란, 통상적인 건조 후 분쇄 공정을 거친 입자 대비 상대적으로 큰 입경을 가지는 입자를 의미하는 것으로서, 구체적으로 상기 기준 입경은 300 μm 이상 850 μm 이하의 입경 범위 중에서 결정된다. 상기 범위에서 기준 입경이 결정되는 경우, 초기 미분 발생량을 현저히 제어할 수 있게 된다. 바람직하게는, 상기 기준 입경은 600 μm 이상 850 μm 이하의 입경 범위 중에서 결정될 수 있으며, 보다 바람직하게는 상기 기준 입경은 710 μm 일 수 있다.

[152] 통상적으로, “미분”은 150 μm 미만의 입경을 가지는 입자를 의미하는 것으로, 전술한 바와 같이 본 발명의 1차 분쇄 공정은 상대적으로 큰 입경을 가지도록 분쇄되므로, 분급되는 베이스 수지 중 초기 미분의 발생량은 현저히 감소된다.

[153] 상기 단계 3에서, 1차 분쇄는 기준 입경 이상의 입자가, 분쇄된 전체 입자 중량 대비 40 중량% 이상이 되도록 수행될 수 있다. 기준 입경 이상의 입자가 상기의 함량 범위로 포함될 경우, 해당 입자가 후술하는 가수 공정 등을 거쳐 최종 제품의 미분 발생량을 효과적으로 제어할 수 있어 바람직하다. 바람직하게는, 1차 분쇄는 기준 입경 이상의 입자가, 분쇄된 전체 입자 중량 대비 45 중량% 이상, 48 중량% 이상, 50 중량% 이상, 55 중량% 이상, 60 중량% 이상이 되도록 수행될 수 있다.

[154] 또한, 상기 단계 3에서, 1차 분쇄는 10 mm 이상의 입자가, 분쇄된 전체 입자 중량 대비 5 중량% 미만이 되도록 수행될 수 있다. 상기 10mm 이상의 입자는 분쇄가 정상적으로 이루어지지 않은 입자로, 2차 분쇄 공정에서 기기에 부하를 줄 수 있기 때문에 상기 1차 분쇄에서 10 mm 이상의 입자의 함량 범위를 미량으로 포함되도록 분쇄함으로써, 2차 분쇄 시 기기의 운전을 원활하게 하고 과도한 분쇄를 줄임으로써 미분 발생량을 감소시킬 수 있다. 바람직하게는, 1차 분쇄는 10 mm 이상의 입자가, 분쇄된 전체 입자 중량 대비 4 중량% 미만, 3 중량% 미만, 2 중량% 미만, 1 중량% 미만, 가장 바람직하게는 약 0 중량%이 되도록 수행될 수 있다.

- [155] 상기 1차 분쇄 공정의 수행 방법은 특별히 한정되지 않으며, 전술한 입자의 함량 범위를 만족할 수 있도록 적절히 조절될 수 있다.
- [156] 구체적으로, 상기 1차 분쇄 공정은 5 mm 내지 20 mm의 홀 플레이트를 가지는 분쇄기를 사용하여 수행될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 8 mm 내지 12mm의 홀 플레이트를 가지는 분쇄기를 사용하여 수행될 수 있다. 여기서, 홀 플레이트는 다수의 홀이 형성된 다공판으로, 상기 홀의 입경이 전술한 범위를 만족하는 것이다. 상기 조건 하에서 1차 분쇄가 수행될 경우, 후술하는 특정 입경 범위의 입자에 대한 표면 가수 및 2차 분쇄 공정이 용이하게 수행될 수 있으며, 이에 따라 최종 고흡수성 수지까지 제조 시에 미분 발생을 현저히 감소시킬 수 있다.
- [157] 바람직하게는, 상기 1차 분쇄에 사용되는 분쇄기는 상기 홀 플레이트와 회전 스크류를 포함하는 회전 절단식 분쇄기(Rotary cutter mill)가 사용될 수 있으며, 상기 절단식 분쇄기를 사용할 경우, 높은 분쇄 처리량을 가질 수 있으며, 고흡수율을 가지는 입자를 분쇄가 보다 용이하다는 점에서 1차 분쇄 공정에 보다 적합하다.
- [158]
- [159] (가수 단계)
- [160] 다음으로, 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법은, 상기 1차 분쇄 및 분급 단계를 거친 기준 입경 이상의 베이스 수지에 대하여, 물을 포함하는 표면 가수 용액을 사용하여 가수 고흡수성 수지를 수득하는 단계(단계 4)를 포함한다. 상기 가수 공정을 통해 후술하는 2차 분쇄 공정에서 미분의 발생량을 현저히 감소시킬 수 있게 된다.
- [161] 여기서, 상기 표면 가수 용액으로는 물이 단독으로 사용될 수 있다.
- [162] 상기 표면 가수 용액은, 베이스 수지 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10중량부, 바람직하게는, 0.5 내지 7 중량부, 또는 1 내지 5 중량부가 사용될 수 있으며, 상기 함량 범위 내에서 균일한 표면 가수가 수행될 수 있어 바람직하다.
- [163] 또한, 상기 표면 가수 용액은 물 외에 폴리아크릴산-폴리에틸렌옥사이드 콤(Comb) 폴리머(GK), 알루미늄설페이트, 폴리에틸렌글리콜, 소듐도데실설페이트, 글리세롤모노라우레이트 및 소듐스테아로일락틸레이트 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있으며, 바람직하게는 폴리아크릴산-폴리에틸렌옥사이드 콤(Comb) 폴리머(GK), 알루미늄 설페이트가 사용될 수 있다. 상기 첨가제의 사용으로 표면 가수 용액의 분산성이 향상되며, 이에 따라 베이스 수지 입자의 표면에 보다 균일한 표면 가수가 수행될 수 있게 한다.
- [164] 상기 첨가제는, 표면 가수 용액 100 중량부에 대하여, 0.01 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.01 내지 5 중량부, 0.05 내지 3 중량부 또는 0.1 내지 1 중량부로 사용될 수 있으며, 상기 함량 범위로 사용되어, 적정 분산성으로 균일한 표면 가수를 수행하기 적합하다.
- [165] 상기 베이스 수지에 표면 가수 용액을 첨가하는 방법은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어, 베이스 수지와 표면 가수 용액을 반응조에 넣고 혼합하고, 베이스

수지에 표면 가수 용액을 분사하는 방법, 또는 연속적으로 운전되는 믹서에 베이스 수지와 표면 가교 용액을 연속적으로 공급하여 혼합하는 방법 등이 적용될 수 있다.

[166] 바람직하게는, 상기 가수 단계는, 상기 베이스 수지와 표면 가수 용액을 반응조에 넣고, 100 rpm 내지 1,000 rpm의 회전 속도로 교반하여 수행될 수 있으며, 바람직하게는 300 rpm 내지 800 rpm의 회전 속도로 교반하여 수행될 수 있다. 상기 조건 하에서 수행될 경우, 균일한 표면 가수를 수행하기 적합하다.

[167]

[168] (2차 분쇄 단계)

[169] 다음으로, 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법은, 상기 가수 고흡수성 수지를 2차 분쇄하여 고흡수성 수지를 수득하는 단계(단계 5)를 포함한다.

[170] 전술한 가수 단계는 기준 입경 이상의 베이스 수지에 대해서 진행되며, 이에 따라 제조된 가수 고흡수성 수지는 기준 입경 이상의 큰 입자를 가진다. 이에 따라, 최종 제품화되는 고흡수성 수지가 목적하는 입경이 될 수 있도록 2차 분쇄하는 단계를 거치게 된다.

[171] 경우에 따라서는, 상기 2차 분쇄 대상이 되는 가수 고흡수성 수지 중 입경이 큰 입자들을 제외하기 위해 재분급하는 공정을 더 수행할 수 있으며, 예를 들어, 20 mm 이상, 바람직하게는 10 mm 이상의 입자를 재분급하여, 이들을 제외하는 공정을 거칠 수 있다. 상기와 같이 입경의 크기가 과도하게 큰 입자들의 경우 미건조체로 분쇄 공정에서 부하가 증가하지 않도록 제외된다.

[172] 상기 2차 분쇄는 1차 분쇄 대비 작은 입경을 갖도록 분쇄되는데, 가수 단계를 거친 고흡수성 수지의 경우, 보다 작은 입경으로 분쇄되더라도 적정 함수율로 인해 미분 발생량이 현저히 감소되게 된다.

[173] 상기 단계 5에서, 2차 분쇄는 150 μm 내지 850 μm 의 입경을 가지는 입자가 분쇄된 전체 입자 중량 대비 90 중량% 이상이 되도록 수행될 수 있으며, 바람직하게는 95 중량% 이상이 되도록 수행될 수 있다.

[174] 상기 2차 분쇄 공정의 수행 방법은 특별히 한정되지 않으며, 전술한 입자의 함량 범위를 만족할 수 있도록 적절히 조절될 수 있다.

[175] 바람직하게는, 2차 분쇄는 복수 개의 주름을 가지는 롤러를 포함하는 분쇄기를 사용하여 수행될 수 있다. 상기 롤러의 주름은 약 1cm 당 2 내지 12 개의 주름을 가지며, 상기 복수 개의 롤러의 간격은 각각 독립적으로 약 0.1 mm 내지 약 1 mm 일 수 있다. 상기 분쇄기는 복수 개의 롤러의 분당 회전수가 다르게 회전될 수 있으며, 상기 복수 개 롤러가 복수의 단으로 구성될 수 있다. 보다 바람직하게는 상기 분쇄기는 2단 롤밀이 사용될 수 있다. 복수의 단을 사용하는 롤밀의 경우 분쇄되는 순서 단에 따라 해당하는 롤러의 간격이 좁아지며, 분쇄를 통해 목적하는 입도 조절이 용이하다.

[176]

[177] (기타 단계)

[178] 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 2차 분쇄 단계를 거쳐 제조된 고흥수성 수지는 최종 제품화되는 고흥수성 수지의 물성을 관리하기 위해, 입경에 따라 분급하는 단계를 거칠 수 있다. 바람직하게는 고흥수성 수지의 입경이 150 μm 내지 850 μm 이 되도록 분급될 수 있다. 전술한 바와 같이 특정 조건 하에서 분쇄 및 가수 공정을 거쳐 제조된 고흥수성 수지의 경우, 150 μm 미만의 입경을 갖는 미분이 약 3 중량% 미만, 바람직하게는 약 1 중량% 미만으로 될 수 있다.

[179] 발명의 일 구현예에 따른 고흥수성 수지의 제조 방법은, 상기 단계 5에서 2차 분쇄된 고흥수성 수지(또는 추가 분급 과정을 거친 고흥수성 수지)를, 상기 단계 3에서 1차 분쇄 후 분급된 기준 입경 미만의 입자와 혼합하는 단계(단계 6)를 더 포함할 수 있다.

[180] 상기 단계 3에서 1차 분쇄 후 분급된 기준 입경 미만의 입자의 경우에도 상대적으로 큰 입경 범위로 분쇄되어 150 μm 미만의 입경을 갖는 미분이 약 3 중량% 미만, 바람직하게는 약 1 중량% 미만일 수 있으며, 상기 단계 5에서 2차 분쇄된 고흥수성 수지 역시 150 μm 미만의 입경을 갖는 미분이 약 3 중량% 미만, 바람직하게는 약 1 중량% 미만일 수 있다.

[181] 보다 바람직하게는 상기 단계 6의 혼합 단계를 거친 고흥수성 수지 총 함량에 대하여, 150 μm 미만의 입경을 갖는 미분이 약 3 중량% 미만, 바람직하게는 약 1 중량% 미만일 수 있다.

[182] 한편, 선택적으로 상기 단계 6의 혼합 이후 추가 분급 공정을 수행할 수 있으며, 분급체를 이용하여 150 μm 내지 850 μm 의 입경을 갖는 고흥수성 수지 입자를 회수할 수 있다.

[183]

[184] (표면 가교 단계)

[185] 발명의 일 구현예에 따른 고흥수성 수지의 제조 방법은, 표면 가교제의 존재 하에, 상기 고흥수성 수지를 열처리하여 고흥수성 수지의 표면을 가교하는 단계(단계 7)를 더 포함할 수 있다. 여기서 표면 가교의 대상이 되는 고흥수성 수지는, 단계 5에서 2차 분쇄된 고흥수성 수지, 또는 단계 6의 혼합 단계를 거친 고흥수성 수지일 수 있다. 또한, 상기 표면 가교의 대상은 선택적으로 추가 분급 단계를 더 거친 수지가 사용될 수 있다.

[186] 상기 표면 가교 단계는 표면 가교제의 존재 하에 상기 고흥수성 수지의 표면에 가교 반응을 유도하는 것으로, 가교되지 않고 표면에 남아 있던 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 불포화 결합이 상기 표면 가교제에 의해 가교되게 되어, 표면 가교 밀도가 높아진 고흥수성 수지가 형성된다.

[187] 구체적으로, 표면 가교제의 존재하여 열처리 공정으로 표면 가교층이 형성될 수 있으며, 상기 열처리 공정은 표면 가교 밀도, 즉 외부 가교 밀도는 증가하게 되는 반면 내부 가교 밀도는 변화가 없어, 제조된 표면 가교층이 형성된 고흥수성 수지는 내부보다 외부의 가교 밀도가 높은 구조를 갖게 된다.

- [188] 상기 표면 가교 단계에서, 표면 가교제 외에 알코올계 용매 및 물을 포함하는 표면 가교제 조성물을 사용할 수 있다.
- [189] 한편, 상기 표면 가교제 조성물에 포함되는 표면 가교제로는 기존부터 고흡수성 수지의 제조에 사용되던 표면 가교제를 별다른 제한 없이 모두 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 표면 가교제는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,2-헥산디올, 1,3-헥산디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,5-헥산디올, 2-메틸-1,3-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 트리프로필렌 글리콜 및 글리세롤로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 폴리올; 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 카보네이트계 화합물; 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르 등의 에폭시 화합물; 옥사졸리디논 등의 옥사졸린 화합물; 폴리아민 화합물; 옥사졸린 화합물; 모노-, 디- 또는 폴리옥사졸리디논 화합물; 또는 환상 우레아 화합물; 등을 포함할 수 있다. 바람직하게는 상술한 내부 가교제와 동일한 것이 사용될 수 있고, 예를 들어, 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르 등의 알킬렌글리콜의 디글리시딜 에테르계 화합물이 사용될 수 있다.
- [190] 이러한 표면 가교제는 고흡수성 수지 100 중량부에 대하여 0.001 내지 2 중량부로 사용될 수 있다. 바람직하게는, 0.005 중량부 이상, 0.01 중량부 이상, 또는 0.02 중량부 이상이고, 0.5 중량부 이하, 0.3 중량부 이하의 함량으로 사용될 수 있다. 표면 가교제의 함량 범위를 상술한 범위로 조절하여 우수한 흡수 성능 및 통액성 등 제반 물성을 나타내는 고흡수성 수지를 제조할 수 있다.
- [191] 한편, 상기 표면 가교제는 이를 포함하는 표면 가교제 조성물 상태로 고흡수성 수지에 첨가되는데, 이러한 표면 가교제 조성물의 첨가 방법에 대해서는 그 구성의 특별한 한정은 없다. 예를 들어, 표면 가교제 조성물과, 베이스 수지 분말을 반응조에 넣고 혼합하거나, 베이스 수지 분말에 표면 가교제 조성물을 분사하는 방법, 연속적으로 운전되는 믹서에 베이스 수지 분말과 표면 가교제 조성물을 연속적으로 공급하여 혼합하는 방법 등을 사용할 수 있다.
- [192] 그리고, 상기 표면 가교제 조성물은 매질로서 물 및/또는 친수성 유기 용매를 더 포함할 수 있다. 이로서, 표면 가교제 등이 베이스 수지 분말 상에 골고루 분산될 수 있는 이점이 있다. 이때, 물 및 친수성 유기 용매의 함량은 표면 가교제의 고른 용해/분산을 유도하고 베이스 수지 분말의 뭉침 현상을 방지함과 동시에 표면 가교제의 표면 침투 깊이를 최적화하기 위한 목적으로 베이스 수지 분말 100 중량부에 대한 첨가 비율을 조절하여 적용할 수 있다.
- [193] 상기 표면 가교 단계는, 110°C 내지 200°C, 혹은 110°C 내지 150°C의 온도에서 30분 이상 열처리하여 진행할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 표면 가교는 상술한 온도를 최고 반응 온도로 하여, 이로한 최고 반응 온도에서, 30 내지 80분, 혹은 40분 내지 70분 동안 열처리하여 표면 가교 반응을 진행할 수 있다.

- [194] 이러한 표면 가교 공정 조건(특히, 승온 조건 및 반응 최고 온도에서의 반응 조건)의 충족에 의해 보다 우수한 가압 통액성 등의 물성을 적절히 충족하는 고흡수성 수지가 제조될 수 있다.
- [195] 표면 가교 반응을 위한 승온 수단은 특별히 한정되지 않는다. 열매체를 공급하거나, 열원을 직접 공급하여 가열할 수 있다. 이때, 사용 가능한 열매체의 종류로는 스팀, 열풍, 뜨거운 기름과 같은 승온한 유체 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 또한 공급되는 열매체의 온도는 열매체의 수단, 승온 속도 및 승온 목표 온도를 고려하여 적절히 선택할 수 있다. 한편, 직접 공급되는 열원으로는 전기를 통한 가열, 가스를 통한 가열 방법을 들 수 있으나, 상술한 예에 한정되는 것은 아니다.
- [196] 한편, 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법은 통액성 등의 추가적인 향상을 위해, 표면 가교시 황산알루미늄염 등의 알루미늄염 기타 다양한 다가가금속염을 더 사용할 수 있다. 이러한 다가가금속염은 최종 제조된 고흡수성 수지의 표면 가교층 상에 포함될 수 있다.
- [197] 이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다 상술하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.
- [198]
- [199] <실시예>
- [200] 실시예 1
- [201] (단계 1 - 중합 단계)
- [202] 교반기, 온도계를 장착한 3L 유리 용기에 아크릴산 100 g, 31.5 wt%의 가성소다(NaOH) 용액 130g, 내부 가교제로 폴리에틸렌글리콜 다이아크릴레이트 0.15 g, 열중합 개시제로 과황산나트륨 0.2 g, 광중합 개시제로 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀옥사이드 0.01 g 및 물 45.0 g을 상온(25±1°C)에서 혼합하여 단량체 조성물을 제조하였다. 이후, 상기 단량체 조성물을 가로 30 cm, 세로 30 cm의 사각 반응 용기에 담고, 10 mW/cm²의 세기를 갖는 자외선을 조사하여 60 초 동안 중합 반응을 진행하여, 함수겔 중합체를 얻었다.
- [203] (단계 2 - 건조 단계)
- [204] 상기 중합 반응이 완료된 함수겔 중합체를 가로 5cm, 세로 5cm 크기로 자른 뒤, 홀 사이즈(hole size)가 10mm인 스크류형 세절기(미트 초퍼)를 사용하여 세절하였다.
- [205] 상기 세절된 함수겔 중합체를, 기류식 건조기에 투입하여, 180°C에서 30분 동안 건조하여 베이스 수지를 수득하였다.
- [206] (단계 3 - 1차 분쇄 및 분급 단계)
- [207] 상기 건조 베이스 수지를 메쉬 사이즈 8mm를 구비하는 커터 밀에 투입하고, 회전 날의 속도가 2000 rpm가 되도록 1차 분쇄하였다. 분쇄된 베이스 수지 입자를 ASTM 규격의 표준 망체로 분급하여 기준 입경인 710 μ m 이상의 입자(A)와 미만

의 입자(B)로 분급하였다. 이 때, 기준 입경 $710\mu\text{m}$ 이상의 입자(A)는 총 분쇄된 전체 입자 중량 대비 64 중량%이었다. 또한 이 때, 1차 분쇄된 입자 중 10 mm 이상의 입자는 총 분쇄된 전체 입자 중량 대비 0 중량% 이었다.

[208] (단계 4 - 가수 단계)

[209] 상기 1차 분쇄 및 분급 단계를 거친 기준 입경 $710\mu\text{m}$ 이상의 입자(A) 100g을 고속 믹서에 투입하고 300 rpm의 속도로 교반하면서, 표면 가수 용액(0.1% GK 수용액) 5g 첨가하여 30초 동안 추가 교반하여, 베이스 수지를 표면 가수하여 가수 고흡수성 수지를 수득하였다.

[210] (단계 5 - 2차 분쇄 단계)

[211] 상기 가수 고흡수성 수지를 롤 간격이 0.3m, 0.15mm인 2단 롤밀기에 투입하여 2차 분쇄를 수행하여 고흡수성 수지(C)를 수득하였다.

[212] (단계 6 - 혼합 단계)

[213] 상기 단계 3에서 분급된 기준 입경 미만의 입자(B)와 상기 단계 5에서 2차 분쇄된 고흡수성 수지(C)를 혼합하는 단계(단계 6)을 혼합하였다.

[214] (단계 7 - 표면 가교 단계)

[215] 상기 단계 6에서 혼합된 고흡수성 수지를 $150\mu\text{m}$ 내지 $850\mu\text{m}$ 의 입경을 가지도록 ASTM 규격의 표준 망체로 추가 분급한 수지 100 g에 대하여 물 5.0 g, 프로필렌 글리콜 0.1 g, 에틸렌 카보네이트 1.0 g, 프로필렌 카보네이트 1.0 g, 23 %의 황산 알루미늄 수용액 1.0 g의 표면 가교 용액을 투입하여 2분간 혼합하고, 이를 180°C 에서 40분간 표면 가교 반응을 진행하였다. 상기 표면 가교 공정 후, 고흡수성 수지는 $150\mu\text{m}$ 내지 $850\mu\text{m}$ 의 입경을 가지도록 ASTM 규격의 표준 망체로 다시 분급하였다.

[216]

[217] **실시예 2**

[218] 실시예 1의 단계 4에서, 표면 가수 용액의 투입량을 4g으로 변경 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

[219]

[220] **실시예 3**

[221] 실시예 1의 단계 4에서, 표면 가수 용액의 투입량을 3g으로 변경 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

[222]

[223] **실시예 4**

[224] 실시예 1의 단계 4에서, 표면 가수 용액으로 GK 수용액 대신 물을 5g 으로 변경 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

[225]

[226] **실시예 5**

- [227] 실시예 1의 단계 4에서, 표면 가수 용액으로 0.2% GK 수용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.
- [228]
- [229] **실시예 6**
- [230] 실시예 1의 단계 4에서, 표면 가수 용액으로 0.3% GK 수용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.
- [231]
- [232] **실시예 7**
- [233] 실시예 1의 단계 4에서, 표면 가수 용액으로 2% 알루미늄설페이트 수용액을 5g으로 변경 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.
- [234]
- [235] **실시예 8**
- [236] 실시예 1의 단계 4에서, 표면 가수 용액으로 0.1% GK + 2% 알루미늄설페이트 수용액을 5g으로 변경 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.
- [237]
- [238] **실시예 9**
- [239] 실시예 1의 단계 3에서, 기준 입경 $710\mu\text{m}$ 이상의 입자(A)가 총 분쇄된 전체 입자 중량 대비 48 중량%이 되도록 분쇄 공정을 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.
- [240]
- [241] **실시예 10**
- [242] 실시예 1의 단계 3에서, 기준 입경 $710\mu\text{m}$ 이상의 입자(A)가 총 분쇄된 전체 입자 중량 대비 75 중량%이 되도록 분쇄 공정을 수행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.
- [243]
- [244] **실시예 11**
- [245] 실시예 1의 단계 1의 중합 단계 및 단계 2 건조 단계를 하기와 같이 변경하여 진행한 것을 제외하고는, 단계 3 내지 7은 동일하게 수행하여 고흡수성 수지를 제조하였다.
- [246] (단계 1-1: 중합 단계)
- [247] 교반기, 온도계를 장착한 10L 유리 용기에 아크릴산 1500g, 내부 가교제로 펜타에리트리톨 트리알릴 에테르 6.3g, 물 3387g를 교반·혼합하고, 5°C로 유지하면서 교반하였다. 상기 혼합물이 포함된 유리 용기에 질소 1000cc/min을 1시간 동안 유입하여 질소 조건으로 치환하였다. 다음으로, 중합 개시제로 0.3% 과산화수소 수용액 20.1g, 1% 아스코르브산 수용액 22.5g, 2%의 2,2'-아조비스-(2-아미디노프로판)이염산 수용액 45.0g을 투입하고, 동시에 환원제로 0.01%의 황산철 수

용액 22.3g을 첨가하여 중합을 개시하였다. 상기 혼합물의 온도가 85°C에 도달한 후, 90±2°C에서 약 3시간 중합함으로써 중합체를 수득하였다.

[248] (단계 1-3: 미립화 및 단계 1-2: 중화(응집) 단계)

[249] 홀 사이즈(hole size)가 10 mm인 다수의 홀을 포함하는 다공판이 구비된 마이크로나이저(Micronizer)(F200, Karl Schnell)를 1500 rpm으로 회전시키면서 수득한 중합체 5,000g를 투입하여 수집 내지 수백 마이크로미터의 입경을 갖는 1차 입자로 미립화하였다. 이때 과도한 응집을 방지하고자 Glycerol Monolaurate (GML) 1.5 w% 수용액 90g을 투입하였다.

[250] 이후 홀 사이즈(hole size)가 6mm인 다수의 홀을 포함하는 다공판이 구비된 스크류형 세절기인 미트쪼퍼(meat chopper)를 500 rpm으로 회전시키면서 미립화된 중합체를 투입하여 2차 응집 입자로 제조하는 과정을 3회 반복하였다. 이 때 1회 통과시 50% NaOH 수용액을 1,904g 투입하여 중합체의 산성기의 일부를 중화하였다. 2회 통과 단계에서는, 15%의 Na₂SO₃ 수용액을 18.8g 투입하여 중합체의 일부를 환원시켰다. 3회 통과 단계에서는 첨가제를 투입하지 않고 통과시켜 중화 및 미립화된 함수겔 중합체를 제조하였다.

[251] (단계 2: 건조 단계)

[252] 상기 중합 반응이 함수겔 중합체를 가로 5cm, 세로 5cm 크기로 자른 뒤, 홀 사이즈(hole size)가 10mm인 스크류형 세절기(미트쪼퍼)를 사용하여 세절하였다.

[253] 상기 세절된 함수겔 중합체를, 기류식 건조기에 투입하여, 120°C에서 40분 동안 건조하여 베이스 수지를 수득하였다.

[254] 이후, 단계 3 내지 7은 실시예 1과 동일하게 수행하여 고흡수성 수지를 제조하였다.

[255]

[256] **비교예 1**

[257] 실시예 1의 단계 4의 가수 단계를 수행하지 않은 것과 단계 5의 2차 분쇄 단계에서 2단 롤밀 분쇄기의 롤러 간격을 0.3 mm, 0.2 mm로 하여 분쇄한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다. 즉, 실시예 1의 단계 1 내지 3은 동일하게 수행하였다.

[258]

[259] **비교예 2**

[260] (미분 제조립체의 제조)

[261] 먼저, 비교예 1에서 각 단계에서 분급 후 분리되는 150 μm 미만의 입자를 수득하여 미분 입자를 얻었다(단계 3 및 단계 7의 분급 공정으로부터 수득).

[262] 상기 수득한 미분 입자 100 g을 고속 믹서에 투입하고, 500 rpm의 회전 속도로 교반하면서 물 100 g을 투입하고 10초 동안 혼합하여 미분 제조립체를 제조하였다.

[263] (미분 제조립체의 순환)

[264] 비교예 1의 단계 1(=실시예과 동일한 방법으로 함수겔 중합체를 제조하였다).

[265] 다음으로, 상기 중합 반응이 완료된 합수겔 중합체를 가로 5cm, 세로 5cm 크기로 자른 합수겔 중합체 1,000 g에 앞서 수득한 미분 제조립체 100 g을 혼합하고, 상기 혼합물을 홀 사이즈(hole size)가 10mm인 스크류형 세절기(미트 초퍼)를 사용하여 세절하였다.

[266] 상기 세절된 합수겔 중합체를, 기류식 건조기에 투입하여, 180°C에서 30분 동안 건조하여 베이스 수지를 수득하였다. 이후 공정에 대해서 비교예 1과 동일한 방식으로 진행하여 고흡수성 수지를 수득하였다.

[267]

[268] **비교예 3**

[269] 실시예 11의 단계 4의 가수 단계를 수행하지 않은 것과 단계 5의 2차 분쇄 단계에서 2단 롤밀 분쇄기의 롤러 간격을 0.3mm, 0.2mm로 하여 분쇄한 점을 제외하고는 실시예 11과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다. 즉, 실시예 11의 단계 1 내지 3은 동일하게 수행하였다.

[270]

[271] <실험예>

[272] **실험예 1 - 입자의 물성 평가**

[273] 상기 실시예, 및 비교예의 고흡수성 수지를 ASTM 규격의 4000 μ m, 2000 μ m, 1400 μ m, 850 μ m, 710 μ m, 600 μ m, 300 μ m, 150 μ m, pan으로 하여 분급기를 배치하고, 1.5mm/g의 진폭으로 10분간 진동하여 분급였다. 각 체의 상부에 있는 입자의 중량을 측정하고 하기의 방법에 따라, 평균 입경 및 미분 발생량을 측정하였다.

[274] (1) 평균 입경(μ m)

[275] 상기 분급된 고흡수성 수지에 대하여 하기 수학적 식 1에 따라 평균 입경을 측정하고 그 결과를 표 1에 기재하였다.

[276] [수학적 식 1]

[277]
$$\text{평균입경}(\mu\text{m}) = \frac{\sum_{i=n} \{ \frac{(n)\text{번째 분급체 눈크기} + (n+1)\text{번째 분급체 눈크기}}{2} \}}{\times (n)\text{번째 분급체 상부 입자의 무게}}$$

[278] (2) 미분 발생량(%)

[279] 상기 분급된 고흡수성 수지에 대하여 하기 수학적 식 2에 따라 미분 발생량을 측정하고 그 결과를 표 1에 기재하였다.

[280] [수학적 식 2]

[281]
$$\text{미분 발생량}(\%) = \frac{(150\mu\text{m 미만의 입자의 무게})}{(150\mu\text{m 이상 } 850\mu\text{m 미만의 입자의 무게)} * 100$$

[282]

[283] **실험예 2 - 고흡수성 수지의 물성 평가**

[284] 상기 실시예 및 비교예에서 고흡수성 수지에 대해 하기와 같은 방법으로 물성을 평가하여 하기 표 1에 기재하였다.

- [285] 다르게 표기하지 않는 한, 하기 물성 평가는 모두 항온항습(23±1°C, 상대습도 50±10%)에서 진행하였고, 생리식염수 또는 염수는 0.9 중량% 염화나트륨(NaCl) 수용액을 의미한다.
- [286] (1) 원심분리 보수능 (CRC, Centrifuge Retention Capacity, g/g)
- [287] 상기 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지의 무하중 하 흡수 배율에 의한 보수능을 유럽부직포산업협회(European Disposables and Nonwovens Association, EDANA) 규격 EDANA WSP 241.3에 따라 측정하였다.
- [288] 구체적으로, 실시예 및 비교예를 통해 각각 얻은 고흡수성 수지를 이를 $W_0(g)$ (약 0.2g)을 부직포제의 봉투에 균일하게 넣고 밀봉(seal)한 후, 상온에서 생리식염수(0.9 중량%)에 침수시켰다. 30분 경과 후, 원심 분리기를 이용하여 250G의 조건 하에서 상기 봉투로부터 3분간 물기를 빼고, 봉투의 질량 $W_2(g)$ 을 측정하였다. 또, 수지를 이용하지 않고 동일한 조작을 한 후에 그때의 질량 $W_1(g)$ 을 측정하였다.
- [289] 얻어진 각 질량을 이용하여 하기 수학적 식 3에 따라 CRC(g/g)를 산출하였다.
- [290] [수학적 식 3]
- [291]
$$CRC(g/g) = \{[W_2(g) - W_1(g)]/W_0(g)\} - 1$$
- [292] (2) 가압 흡수능 (AUP: Absorbency under Pressure, g/g)
- [293] 상기 실시예, 및 비교예의 고흡수성 수지의 0.3 psi의 가압 흡수능을 EDANA법 WSP 242.3에 따라 측정하였다.
- [294] 구체적으로, 내경 25 mm의 플라스틱의 원통 바닥에 스테인레스제 400 mesh 철망을 장착시켰다. 상온 및 습도 50%의 조건 하에서 철망 상에 고흡수성 수지 $W_0(g)$ (0.9 g)을 균일하게 살포하고, 그 위에 0.3 psi의 하중을 균일하게 더 부여할 수 있는 피스톤은 외경 25 mm 보다 약간 작고 원통의 내벽과 틈이 없고 상하 움직임이 방해받지 않게 하였다. 이때 상기 장치의 중량 $W_3(g)$ 을 측정하였다.
- [295] 입경 150 mm의 페트로 접시의 내측에 입경 90mm 및 두께 5mm의 유리 필터를 두고, 0.9 중량% 염화나트륨으로 구성된 생리식염수를 유리 필터의 윗면과 동일 레벨이 되도록 하였다. 그 위에 입경 90mm의 여과지 1장을 실었다. 여과지 위에 상기 측정 장치를 싣고, 액을 하중 하에서 1시간 동안 흡수시켰다. 1시간 후 측정 장치를 들어올리고, 그 중량 $W_4(g)$ 을 측정하였다.
- [296] 얻어진 각 질량을 이용하여 하기 수학적 식 4에 따라 가압 흡수능(g/g)을 산출하였다.
- [297] [수학적 식 4]
- [298]
$$AUP(g/g) = [W_4(g) - W_3(g)]/W_0(g)$$
- [299] 상기 측정을 5회 반복하고, 그 평균값 및 표준편차를 구하였다.
- [300] (3) 흡수 속도(Vortex time, sec)
- [301] 흡수 속도(vortex time)는 국제 공개 출원 제1987-003208호에 기재된 방법에 준하여 초 단위로 측정하였다.

[302] 구체적으로, 23°C 내지 24°C의 50 mL의 생리 식염수에 2g의 고흡수성 수지를 넣고, 마그네틱 바(입경 8 mm, 길이 30 mm)를 600 rpm으로 교반하여 와류(vortex)가 사라질 때까지의 시간을 초 단위로 측정하여 산출되었다.

[303] [표1]

구분	평균 입경 (μm)	미분 발생량 (%)	CRC (g/g)	AUP (g/g)	Vortex 흡수 속도 (sec)
실시예 1	466	8.0	37.1	31.9	33
실시예 2	466	8.3	36.8	32.0	34
실시예 3	471	10.3	36.5	31.8	35
실시예 4	476	9.1	36.7	31.5	36
실시예 5	461	8.1	36.2	31.0	35
실시예 6	455	7.8	36.6	30.5	34
실시예 7	480	10.3	36.5	30.6	34
실시예 8	472	8.4	36.2	31.8	35
실시예 9	462	9.4	36.5	31.4	34
실시예 10	470	7.5	36.4	31.8	36
실시예 11	460	7.5	37.4	33.1	30
비교예 1	471	14.4	36.7	31.4	39
비교예 2	465	15.9	35.8	30.8	38
비교예 3	462	13.5	37.2	32.9	37

[304] 상기 표 1에서 확인할 수 있듯이, 실시예들의 경우, 특정 조건 하에서 분쇄 및 가수 공정을 수행함으로써 미분 발생량이 현저히 감소되고, 이에 따라 우수한 흡수 물성을 구현함을 확인하였다. 본 발명에 따른 분쇄 및 가수 공정을 수행하지 않은 비교예들의 경우, 실시예 대비 미분 발생량이 현저히 증가하고, 이에 따라 흡수 속도 등의 물성이 다소 저하되는 것을 확인할 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] 내부 가교제의 존재 하에 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합한 가교 중합체를 포함하는 함수겔 중합체를 형성하는 단계(단계 1);
 상기 함수겔 중합체를 건조하여 베이스 수지를 수득하는 단계(단계 2);
 상기 건조된 베이스 수지를 1차 분쇄하고, 기준 입경 이상의 입자와 미만의 입자로 분급하는 단계(단계 3);
 상기 분급된 기준 입경 이상의 베이스 수지에 대하여, 물을 포함하는 표면 가수 용액을 사용하여 가수 고흡수성 수지를 수득하는 단계(단계 4); 및
 상기 가수 고흡수성 수지를 2차 분쇄하여 고흡수성 수지를 수득하는 단계(단계 5)를 포함하고,
 상기 기준 입경은 300 μm 이상 850 μm 이하의 입경 범위 중에서 결정되는, 고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 단계 3에서, 1차 분쇄는 기준 입경 이상의 입자가, 분쇄된 전체 입자 중량 대비 40 중량% 이상이 되도록 수행하는,
 고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 단계 3에서, 1차 분쇄는 10 mm 이상의 입자가, 분쇄된 전체 입자 중량 대비 5 중량% 미만이 되도록 수행하는,
 고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 기준 입경은 600 μm 이상 850 μm 이하의 입경 범위 중에서 결정되는, 고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 단계 4에서, 표면 가수 용액은, 베이스 수지 100 중량부에 대하여, 0.1 내지 10 중량부로 사용되는,
 고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 단계 4에서, 표면 가수 용액은, 폴리아크릴산-폴리에틸렌옥사이드 콤(Comb) 폴리머(GK), 알루미늄실레이트, 폴리에틸렌글리콜, 소듐도데실설페이트, 글리세롤모노라우레이트 및 소듐스테아로일락타레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 첨가제를 더 포함하는,
 고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
 상기 첨가제는, 표면 가수 용액 100 중량부에 대하여, 0.01 내지 10 중량부로 포함되는,

- 고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 단계 4는, 100 rpm 내지 1,000 rpm의 회전 속도로 교반하여 수행되는,
고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 단계 5에서, 2차 분쇄는 150 μm 내지 850 μm 의 입경을 가지는 입자가
분쇄된 전체 입자 중량 대비 90 중량% 이상이 되도록 수행하는,
고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 단계 3에서 분급된 기준 입경 미만의 입자와 상기 단계 5에서 2차 분
쇄된 고흡수성 수지를 혼합하는 단계(단계 6)을 더 포함하는,
고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 11] 제1항 또는 제10항에 있어서,
표면 가교제의 존재 하에, 상기 고흡수성 수지를 열처리하여 고흡수성 수
지의 표면을 가교하는 단계(단계 7)를 더 포함하는,
고흡수성 수지의 제조 방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/013127

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08J 3/24(2006.01)i; C08J 3/12(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J 3/24(2006.01); A61L 15/60(2006.01); B01J 20/26(2006.01); B29B 9/02(2006.01); C08K 3/011(2018.01); C08K 3/013(2018.01); C08K 5/00(2006.01); C08K 5/20(2006.01); C08L 101/14(2006.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 고흡수성 수지(superabsorbent polymer), 함유겔(water-containing gel), 분급(classification), 표면 가수(surface hydrolysis), 표면 가교(surface cross-linking)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2021-0036740 A (LG CHEM, LTD.) 05 April 2021 (2021-04-05) See claims 1-13; and paragraphs [0045]-[0128].	1-11
Y	KR 10-2018-0003815 A (HANWHA CHEMICAL CORPORATION) 10 January 2018 (2018-01-10) See claims 1 and 3; and paragraphs [0053]-[0092].	1-11
A	JP 2019-031691 A (EVONIK CORP.) 28 February 2019 (2019-02-28) See entire document.	1-11
A	KR 10-2020-0073750 A (LG CHEM, LTD.) 24 June 2020 (2020-06-24) See entire document.	1-11
A	KR 10-2008-0069661 A (EVONIK STOCKHAUSEN GMBH) 28 July 2008 (2008-07-28) See entire document.	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 05 December 2023		Date of mailing of the international search report 05 December 2023
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/013127

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2021-0036740	A 05 April 2021	None	
KR 10-2018-0003815	A 10 January 2018	None	
JP 2019-031691	A 28 February 2019	BR 112015025521 A2 CN 105283490 B EP 2984124 A1 JP 6720271 B2 KR 10-2015-0140800 A TW 201504314 A US 9375507 B2 WO 2014-167036 A1 WO 2014-167040 A1 WO 2014-168858 A1	18 July 2017 22 May 2018 17 February 2016 08 July 2020 16 December 2015 01 February 2015 28 June 2016 16 October 2014 16 October 2014 16 October 2014
KR 10-2020-0073750	A 24 June 2020	KR 10-2561760	B1 28 July 2023
KR 10-2008-0069661	A 28 July 2008	AU 2002-322368 BR 0211309 A CN 1547488 A DE 60217678 T2 DE 60217678 T3 EP 1404385 A2 EP 1404385 B1 EP 1404385 B2 JP 2004-534581 A JP 4313191 B2 KR 10-0870629 B1 KR 10-2004-0014593 A US 2007-0060691 A1 WO 03-002164 A2 WO 03-002164 A3	03 March 2003 28 September 2004 17 November 2004 25 October 2007 22 March 2012 07 April 2004 17 January 2007 06 July 2011 18 November 2004 12 August 2009 26 November 2008 14 February 2004 15 March 2007 09 January 2003 17 April 2003

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08J 3/24(2006.01)i; C08J 3/12(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08J 3/24(2006.01); A61L 15/60(2006.01); B01J 20/26(2006.01); B29B 9/02(2006.01); C08K 3/011(2018.01); C08K 3/013(2018.01); C08K 5/00(2006.01); C08K 5/20(2006.01); C08L 101/14(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 고흡수성 수지(superabsorbent polymer), 함유겔(water-containing gel), 분류(classification), 표면 가수(surface hydrolysis), 표면 가교(surface cross-linking)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2021-0036740 A (주식회사 엔지화학) 2021.04.05 청구항 1-13; 단락 [0045]-[0128]	1-11
Y	KR 10-2018-0003815 A (한화케미칼 주식회사) 2018.01.10 청구항 1, 3; 단락 [0053]-[0092]	1-11
A	JP 2019-031691 A (EVONIK CORP.) 2019.02.28 전문	1-11
A	KR 10-2020-0073750 A (주식회사 엔지화학) 2020.06.24 전문	1-11
A	KR 10-2008-0069661 A (에보닉 스펙하우젠 게엠베하) 2008.07.28 전문	1-11
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일	
2023년12월05일 (05.12.2023)	2023년12월05일 (05.12.2023)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	권용경	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-3371	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2021-0036740 A	2021/04/05	없음	
KR 10-2018-0003815 A	2018/01/10	없음	
JP 2019-031691 A	2019/02/28	BR 112015025521 A2	2017/07/18
		CN 105283490 B	2018/05/22
		EP 2984124 A1	2016/02/17
		JP 6720271 B2	2020/07/08
		KR 10-2015-0140800 A	2015/12/16
		TW 201504314 A	2015/02/01
		US 9375507 B2	2016/06/28
		WO 2014-167036 A1	2014/10/16
		WO 2014-167040 A1	2014/10/16
		WO 2014-168858 A1	2014/10/16
KR 10-2020-0073750 A	2020/06/24	KR 10-2561760 B1	2023/07/28
KR 10-2008-0069661 A	2008/07/28	AU 2002-322368 A1	2003/03/03
		BR 0211309 A	2004/09/28
		CN 1547488 A	2004/11/17
		DE 60217678 T2	2007/10/25
		DE 60217678 T3	2012/03/22
		EP 1404385 A2	2004/04/07
		EP 1404385 B1	2007/01/17
		EP 1404385 B2	2011/07/06
		JP 2004-534581 A	2004/11/18
		JP 4313191 B2	2009/08/12
		KR 10-0870629 B1	2008/11/26
		KR 10-2004-0014593 A	2004/02/14
		US 2007-0060691 A1	2007/03/15
		WO 03-002164 A2	2003/01/09
		WO 03-002164 A3	2003/04/17